Beiträge

zur

Kenntniss des Pseudocumidins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Bd.

von

Stephan Haller

aus Freiburg i. Bd.

BERLIN 1886.

Druck: C. Schwabe, Koch-Strasse 54.

Beiträge

zur

Kenntniss des Pseudocumidins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Bd.

von

Stephan Haller

aus Freiburg i. Bd.

BERLIN 1886.

Druck: C. Schwabe, Koch-Strasse 54.

Seinen

theuren Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet

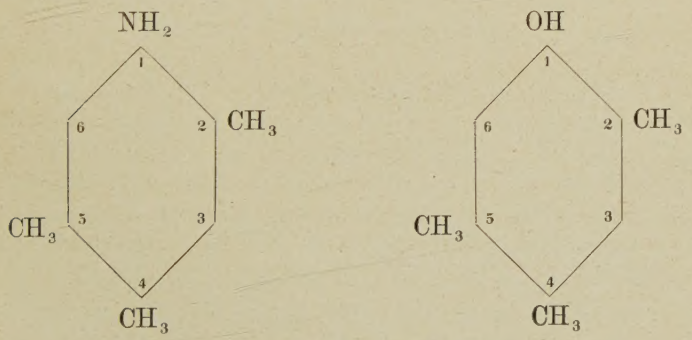
vom

Verfasser.

Die in Folgendem beschriebenen Untersuchungen habe ich im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin unter Leitung des Herrn Prof. C. Liebermann ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die wohlwollende Unterstützung, die er mir bei meinen Arbeiten so vielfach hat angedeihen lassen, an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Das ψ-Cumidin wurde zuerst im Jahre 1867 von Schaper[1]) durch Reduktion des krystallisirten Mononitro-ψ-cumols dargestellt. Vor einigen Jahren gelang es dann A. W. Hofmann[2]) aus dem nach seinem Methylirungsverfahren[3]) durch Erhitzen von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck erhaltenen Basengemisch ein dreifach methylirtes Anilin zu isoliren, welches er seiner mit dem Schaper'schen Cumidin übereinstimmenden Eigenschaften wegen für identisch mit letzterem erklärte. Zu derselben Ansicht gelangten auch Liebermann und v. Kostanecki[4]) gelegentlich ihrer Untersuchung einiger durch Vereinigung von Diazoverbindungen mit diesem Cumidin und dem davon derivirenden Cumenol entstehender Azofarbstoffe, wobei sie die Constitution der Base und des Phenols als



annahmen.

[1]) Zeitschrift für Chemie 1867, 13.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XV, 2895.
[3]) Berichte der D. chem. Ges. IV, 742.
[4]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 882 und 885.

Dieses von Liebermann und v. Kostanecki und auch von A. W. Hofmann zu ihren Versuchen benutzte krystallisirte Cumidin wird in der Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation aus dem bei der Hofmann'schen Reaktion gewonnenen Basengemenge durch ein patentirtes, auf der Schwerlöslichkeit des Nitrates begründetes Verfahren isolirt.

Da es nun Herrn Professor Liebermann in Folge der damals von ihm und v. Kostanecki[1]) gemachten neuen und auffälligen Beobachtung, dass auch in der Parastellung zum Hydroxyl alkylirte Phenole, zu denen nach der damaligen Annahme auch das aus dem festen Cumidin bereitete Cumenol gehörte, mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zusammenzutreten vermögen, von Wichtigkeit schien, einen genauen Nachweis von der Constitution des oben besprochenen technisch gewonnenen Cumidins zu erhalten, so veranlasste mich Herr Professor Liebermann, dasselbe als Ausgangspunkt einer Reihe von Versuchen zu wählen, welche die Sicherstellung der Constitution dieser Base bezwecken sollten. Dies musste voraussichtlich einerseits durch die Ueberführung des Cumidins in seinen Kohlenwasserstoff, andererseits durch die Darstellung solcher Derivate oder Umwandlungsprodukte der Base gelingen, deren Constitution bereits auf anderen Wegen bewiesen war.

Die in Folgendem beschriebenen Versuche wurden von mir in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft in kleineren Aufsätzen publicirt[2]).

---

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 876 und folg.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1887, XVIII, 89 und 706.

Reinigung des Rohcumidins.

Das rohe, direkt aus der Fabrik bezogene Cumidin stellt grosse, fettige, durch Verunreinigungen bräunlich gefärbte Klumpen dar, welche mit schön ausgebildeten Krystallen der Base durchsetzt sind. Zur Reinigung löst man das scharf abgepresste Rohprodukt in etwa der gleichen Gewichtsmenge warmen Alkohols und filtrirt; beim Erkalten krystallisirt ein grosser Theil der Base heraus. Bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man sie in schmalen, weissen Prismen, welche bei 65 — 66 °C. schmelzen und bei 235 — 236 °C. (corr.) sieden. Den Rest der Base gewinnt man durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge und mehrfaches Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol.

Anwendung der Griess'schen Diazoreaktion zur Darstellung des ψ-Cumols. Bildung von Phenoläthern.

Das sicherste und einfachste Verfahren, in den Besitz des Kohlenwasserstoffes zu gelangen, schien die Umwandlung des technischen Cumidins in die Diazoverbindung und Zerlegung der letzteren vermittelst absoluten Alkohols nach der Methode von Griess[1]). Zu dem Zweck wurde schwefelsaures Diazocumol, $C_6H_2(CH_3)_3.N_2.SO_4H$, in der Weise dargestellt, dass man in Cumidinsulfat, welches mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt war, so lange salpetrige Säure einleitete, bis Lösung eingetreten war, diese nach dem Filtriren mit etwa dem dreifachen Volumen Alkohol versetzte und mit Aether ausfällte. Das mit absolutem Aether gewaschene Diazocumolsulfat bildet weisse Nädelchen, welche beim Erwärmen und durch Schlag

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 39.

unter Feuererscheinung verpuffen. Erwärmt man die trockene Diazoverbindung mit etwa der 10 — 15-fachen Gewichtsmenge fast absoluten Alkohols unter dem Druck einer vorgelegten 200 mm hohen Quecksilbersäule sehr gelinde auf dem Wasserbade, so erfolgt die Zersetzung des Salzes ziemlich ruhig, während sie bei zu schnellem Anwärmen mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft. Sobald die Hauptmenge der Diazoverbindung zersetzt war, wurde noch etwa eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt; unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Aldehyd, der mit dem Gase durch den Kühl- und Druck-Apparat hindurchgetrieben wurde, entstand eine tief roth gefärbte Lösung, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols ein dunkel gefärbtes Oel hinterliess. Dasselbe zeigte, nachdem es durch wiederholtes Schütteln mit Alkali von der anwesenden Schwefelsäure und dem in ziemlich bedeutender Menge beigemischten Cumenol befreit und mit Stangenkali entwässert war, bei seiner Rektification einen für den Kohlenwasserstoff beträchtlich zu hohen Siedepunkt und einen eigenartigen Geruch. Bei der Destillation ging es zwischen 224 — 225 ° C. (uncorr.) als fast farbloses Oel über und zeigte den corrigirten Siedepunkt 227 — 228 ° C.; im Kältegemisch (— 10 — 12 ° C.) erstarrte dasselbe zu weissen, concentrisch aggregirten Nadeln, welche noch unterhalb 0 ° C. schmolzen. (In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft[1]) wurde der Siedepunkt des Oeles zu 212 — 213 ° C. (uncorr.) angegeben; es hat sich nun herausgestellt, dass das benutzte Thermometer infolge einer Beschädigung falsche Angaben machte; die mit einem guten Instrumente ausgeführte Bestimmung lieferte obige Temperaturangaben). Bei seiner eingehenderen Untersuchung zeigte es sich bald, dass hier nicht der gesuchte Kohlenwasserstoff, sondern der Aethyläther des Cumenols vorlag. Das bei 120 ° C. getrocknete Oel ergab bei der Analyse:

0,2814 g gaben 0,8329 CO_2 = 0,2273 C
0,2486 H_2O = 0,0275 H

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3.O.C_2H_5$			Gefunden
C	132	80,48	80,73
H	16	9,76	9,81
O	16	9,76	—
	164	100,00	

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1887.

Dass in der That diese Verbindung vorlag, wurde sowohl durch die Zerlegung wie durch die Synthese bewiesen. Die Spaltung, durch dreistündiges Erhitzen des Körpers mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7 im Rohr auf 160 ° C. ausgeführt, ergab Jodäthyl, das an seiner Flüchtigkeit, seinem Geruch und an der Abscheidung beträchtlicher Mengen Jodes beim Zusatz von rauchender Salpetersäure erkannt wurde, und Cumenol, welches bei 73 ° C. schmolz.

Zum Vergleich wurde durch zweistündiges Kochen eines Gemenges von 1 Thl. Cumenol, 1 Thl. Kalihydrat und 2 Thln. Jodäthyl am Rückflusskühler Cumenyläthyläther dargestellt, der sich in seinen Eigenschaften mit der aus Diazocumolsulfat erhaltenen Verbindung identisch erwies. Seine Analyse führte zu folgenden Zahlen (Substanz bei 120 ° C. getrocknet):

0,3960 g gaben 1,1687 CO_2 = 0,3187 C
0,3538 H_2O = 0,0393 H

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3.O.C_2H_5$			Gefunden
C	132	80,48	80,48
H	16	9,76	9,92
O	16	9,76	—
	164	100,00	

Die Ausbeute an Cumenyläthyläther betrug etwa 30 Prozent; die Hauptmenge der Diazoverbindung zersetzt sich unter Bildung von Cumenol und sehr wenig Kohlenwasserstoff. Die Entstehung des letzteren liess der intensiv auftretende Aldehydgeruch erkennen, doch war seine Menge so gering, dass eine Isolirung desselben mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft war.

Dass diese Bildung des Cumenyläthyläthers aus Diazocumolsulfat nicht daher rührt, dass der eine Spur Wasser enthaltende Alkohol aus der Diazoverbindung Cumenol erzeugt, welches sich durch die gleichzeitig abgespaltene Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol ätherificirt, ergab sich aus einem direkten Versuche, bei welchem Cumenol mit Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt trotz vielstündigen Kochens unverändert blieb.

Die Wirkung des Alkohols scheint vielmehr diese zu sein, dass er unter geeigneten Bedingungen mit seinen Bestandtheilen (— O. C_2H_5) und (H) eine Zerlegung des Diazosalzes in folgender einfacher Weise herbeiführt:

$$\begin{array}{l|l|l} C_6H_2(CH_3)_3 & -N=N- & SO_4H \\ +\ O.C_2H_5 & & H \end{array}$$

Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, dass auch die Diazoverbindungen anderer Basen als des Cumidins beim Behandeln ihrer Sulfate mit Alkohol in die Aether ihrer Phenole überzugehen vermögen: Schwefelsaures Diazobenzol wurde in der oben für Diazocumolsulfat angegebenen Weise durch Erwärmen mit absolutem Alkohol zersetzt. Nach dem Abdestilliren des letzteren, wobei auch das in reichlicher Menge gebildete Benzol überging, wurde der ölige Rückstand mit etwas Wasser und Aether vermischt, mehrmals zuerst mit Alkali und dann mit Säure durchgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und der Aether verjagt; das restirende Oel zeigte den Siedepunkt 172 — 178 ° C. (uncorr.), den angenehmen Geruch des Phenetols und gab beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr Phenol und Jodäthyl, welche beide in Substanz dargestellt und durch mehrere Reaktionen identificirt wurden. Leider reichte die Substanz wegen der geringen Ausbeute zu einer Analyse nicht hin.

In der Hoffnung, die Ausbeute an Phenetol zu verbessern, wurde die Diazoverbindung anstatt mit absolutem Alkohol mit einer sehr concentrirten Lösung von Natrium in starkem Alkohol zersetzt. Die Reaktionsprodukte waren neben einer amorphen rothbraunen Substanz wesentlich Benzol, Phenetol und ein krystallisirter Körper, welcher bei 70 ° C. schmolz und sich als Diphenyl erwies. Bei dieser Reaktion, welche der Hauptsache nach in der von P. Griess[1]) bei der Zersetzung von Diazobenzolnitrat vermittelst alkoholischen Kalis beobachteten Rich-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 79. Nach Griess bewirkt das Kali in Gegenwart von Alkohol gleichzeitig drei verschiedene Umsetzungen des Diazobenzols, welche genannter Forscher durch folgende, der damaligen Auffassung entsprechende Gleichungen wiedergiebt:

I. $\underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_4N_2} + C_2H_6O = \underset{\text{Aldehyd.}}{C_6H_6} + C_2H_4O + N_2$.

II. $2C_6H_4N_2 + C_2H_6O = \underset{\text{„Phenyl“ (Diphenyl)}}{C_{12}H_{10}} + C_2H_4O + N_4$.

III. $4C_6H_4N_2 + H_2O = \underset{\text{Braunrothe Substanz.}}{C_{24}H_{18}N_2O} + N_6$.

tung verläuft, ist die Ausbeute an Phenetol noch geringer als bei der Anwendung von reinem Alkohol als zersetzendes Agens.

Eine etwas bessere Ausbeute an Phenoläther gab die Zersetzung von β-Diazonaphtalinsulfat vermittelst absoluten Alkohols. Dieses Diazosalz bildet eine gelbliche krystallinische, beim Erhitzen explodirende Masse. Von der alkoholischen, kirschroth gefärbten Zersetzungsflüssigkeit wurde das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand mit etwas Aether aufgenommen und mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge ausgeschüttelt. Bei der Destillation ging von 200 — 240 ° C. wesentlich Naphtalin über, welches nach der Sublimation durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde, von 260 — 280 ° C. der Hauptmenge nach β-Naphtoläthyläther. Die nach wiederholter Destillation erhaltene Fraktion 268 — 272 ° C. (uncorr.), welche bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, bei 34 — 35 ° C. schmilzt und den charakteristischen Ananasgeruch besitzt, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2570 g gaben 0,7848 CO_2 = 0,2140 C
0,1634 H_2O = 0,0181 H

Berechnet für $C_{10} H_7 . O . C_2 H_5$			Gefunden
C	144	83,73	83,27
H	12	6,97	7,08
O	16	9,30	—
	172	100,00	

Die Spaltung, vermittelst Jodwasserstoffsäure in der oben angedeuteten Weise ausgeführt, lieferte Jodäthyl und bei 120 — 121 ° C. schmelzendes β-Naphtol.

Gleichzeitig mit mir fand auch A. W. Hofmann [1]) diese Aetherificirung der Phenole beim Zersetzen der entsprechenden Diazoverbindungen mit Alkohol, und es ist dies, wie es den Anschein hat, eine allgemeinere Reaktion der Diazosalze. Hofmann erhitzte ein Gemenge von 15 Thln. ϕ-Cumidin, 10 Thln. Schwefelsäure, 8,5 Thln. Kaliumnitrit und 150 Thln. Alkohol zum Sieden; nach beendigter Reaktion verdunstete er den Alkohol und trieb das aus einem Oel und Cumenol bestehende Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über. Das durch Alkali vom Phenol befreite und über Aetzbaryt getrocknete Oel siedete constant bei 223 — 224 ° C.

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1917.

Seine Analyse gab die für den ϕ-Cumenyläthyläther stimmenden Zahlen. Mit Salzsäure im Rohr auf 200 ° C. erhitzt, spaltete sich der Aether in ϕ-Cumenol und Chloräthyl; die Ausbeute betrug 30-40 Prozent.

In gleicher Weise gelang es Hofmann, aus dem tetramethylirten Amidobenzol den Aethyläther des tetramethylirten Phenols zu erhalten, welcher bei 236 — 237 ° C. siedete.

Vermittelst Methyl- und Amylalkohol stellte er aus dem Cumidin ferner noch den Methyl- und Amyläther des Cumenols dar; ersterer siedete bei 213—214 ° C., letzterer bei 265—266 ° C. Die Ausbeute betrug beim Methyläther 40 und 50, beim Amyläther sogar 60 Prozent des angewandten Cumidins. Auch aus Anilin und den Toluidinen konnte er die entsprechenden Phenoläther leicht gewinnen. —

In der Literatur finden sich über diese Aetherbildung der Phenole vereinzelt einige, aber früher zu wenig beachtete Angaben. In Griess's berühmter Abhandlung in Liebig's Annalen[1]) findet sich nur die Mittheilung, dass Diazosalze unter dem Einfluss des Alkohols in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Die aus der Literatur ersichtlichen Fälle der Umwandlung von Diazoverbindungen in Aether der Phenole sind aber immerhin so zahlreich, dass man sie nicht als zufällige Erscheinungen betrachten kann, sondern vielmehr bestimmte Gesetzmässigkeiten vermuthen muss, unter welchen die besprochene Aetherification stattfindet. Um diese an den bekannt gewordenen Beispielen eventuell zu erkennen und zu studiren, sind in Folgendem die diesbezüglichen Literaturangaben zusammengestellt worden:

Fittica[2]) erhielt bei der Einwirkung von Alkohol auf m-Diazobenzoësäure Aethyloxybenzoësäure

$$C_6 H_4 \begin{cases} COOH & (^1) \\ O.\,C_2 H_5 & (^3) \end{cases} .$$

Ferner machte Hayduck[3]) die Wahrnehmung, dass die „Diazoverbindung der o-Amido-p-sulfotoluolsäure" sich beim Kochen mit absolutem Alkohol in Aethylkresolsulfosäure umwandle, dass also der Alkohol sich mit seinem Radikal an der Reaktion betheilige:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 39.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XI, 1209.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 172, 215.

C_6H_3 (1) CH_3, (2) $N=N$, (4) SO_3 — gab C_6H_3 (1) CH_3, (2) $O.C_2H_5$, (4) SO_3H.

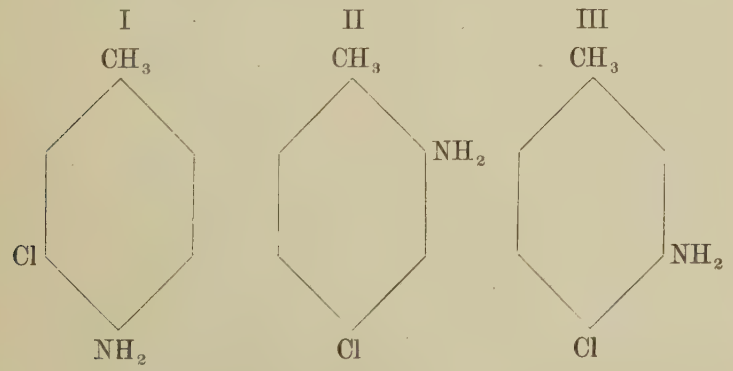
Zander[1]) gewann beim Kochen von „Diazodisulfobenzolsäure", resp. deren Kalisalz mit absolutem Alkohol unter einem Druck von 400 mm Quecksilber nicht „Disulfobenzolsäure" sondern „Oxäthyldisulfobenzolsäure":

C_6H_3 (1) $N=N$, (3) SO_3, (4) SO_3H — gab C_6H_3 (1) $O.C_2H_5$, (3) SO_3H, (4) SO_3H.

Auch das m-Chloranilin liefert mit salpetriger Säure und Alkohol behandelt nach der Untersuchung von Beilstein und Kurbatow[2]) den Aethyläther des Chlorphenols.

In Bezug auf A. W. Hofmann's[3]) und meine[4]) Veröffentlichungen über diesen Gegenstand hatten sodann Wroblewsky[5]) und J. Remsen[6]) Abhandlungen publicirt, in welchen auf frühere von genannten Forschern aufgefundene Analoga dieser Diazoreaktion aufmerksam gemacht wird.

Wroblewsky[7]) beabsichtigte die Chlortoluidine durch Zersetzung ihrer Diazoderivate vermittelst Alkohol in die entsprechenden gechlorten Kohlenwasserstoffe überzuführen. Die drei von ihm dargestellten Chlortoluidine



[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 25.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 176, 45.
[3]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1917.
[4]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1887.
[5]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2704.
[6]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 65.
[7]) Zeitschrift für Chemie (N. F.) 6, 164.

verhielten sich aber bei der Ausführung dieser Reaktion verschieden, indem die nach dem Schema II und III constituirten Chlortoluidine die isomeren Monochlormethylphenetole lieferten nach folgender Gleichung:

$$C_7 H_6 Cl. N_2. SO_4 H + C_2 H_6 O = C_7 H_6 Cl. O. C_2 H_5 + N_2 + H_2 SO_4 ,$$

während das m-Chlor-p-toluidin (I) bei gleicher Behandlung seines getrockneten Diazosulfates mit Alkohol m-Chlortoluol nach der Gleichung

$$C_6 H_3 Cl. CH_3. N_2. SO_4 H + C_2 H_6 O = C_6 H_4 Cl. CH_3 + C_2 H_4 O + H_2 SO_4 + N_2$$

gab. Wroblewsky kommt nun unter Berücksichtigung dieses verschiedenen Verhaltens seiner gechlorten Toluidine zu einer Schlussfolgerung, welche weiter unten nach diesen Literaturangaben des Näheren erörtert wird.

Einen ähnlichen Verlauf der Griess'schen Diazoreaktion beobachteten J. Remsen und Kuhara[1]): In der Absicht, die aus Nitro-m-xylol durch Oxydation erhaltene Nitrotoluylsäure $C_6 H_3 (NO_2). CH_3. CO_2 H$ ($NO_2 : CH_3 : CO_2 H = 1 : 2 : 4$) vermittelst der Diazoreaktion in die entsprechende Toluylsäure überzuführen, hatten sie dabei eine neue Säure erhalten, welche sich als Aethoxy-m-toluylsäure

$$C_6 H_3 \begin{cases} O. C_2 H_5 & (1) \\ CH_3 & (2) \\ CO_2 H & (4) \end{cases}$$

erwies und von Broun[2]) genauer untersucht wurde.

Ferner hat A. G. Palmer im Laboratorium von J. Remsen[3]) gefunden, dass die Diazoverbindung aus Amidotoluolsulfosäure

$$C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ SO_3 H & (2) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$$

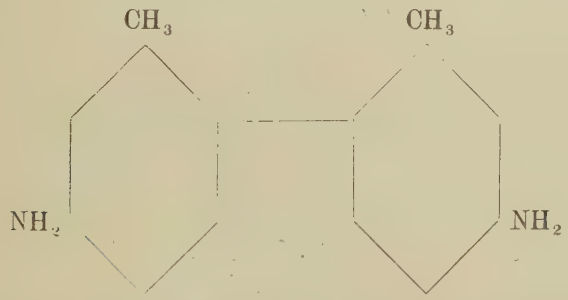
beim Kochen mit Alkohol theilweise in Toluolsulfosäure und theilweise in die Aethoxytoluolsulfosäure übergeht. Da man diese Diazoverbindung unter gewöhnlichem Druck ohne Veränderung mit Alkohol kochen kann, während unter einem Druck einer ungefähr 300 mm hohen Quecksilbersäule Reaktion stattfindet,

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 65.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVI, R. 570.
[3]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 65.

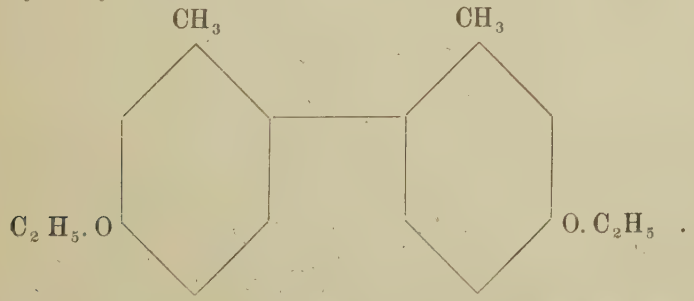
mithin der Charakter derselben von dem Druck abhängig zu sein scheint, so stellt Remsen Versuche in Aussicht, welche entscheiden sollen, ob hoher Druck die Bildung der Aethoxyverbindung befördert oder nicht. Remsen[1]) hofft auch die relativen Mengen der Toluolsulfosäure und der Aethoxyverbindung, welche bei verschiedenen Drucken entstehen, bestimmen zu können.

Dass diese Einwirkung des Alkohols auf Diazosalze eine allgemeinere Reaktion dieser Klasse von Verbindungen ist, lässt sich auch aus folgenden, der neuesten Zeit angehörenden Untersuchungen ersehen.

Das aus o-Azotoluol $C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_4(CH_3)$ dargestellte, dem Benzidin homologe Tolidin



giebt, wie G. Schultz[2]) gefunden hat, beim Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure neben einem stickstoffhaltigen Körper und einem Kohlenwasserstoff (Ditolyl) Diäthylditolyläther

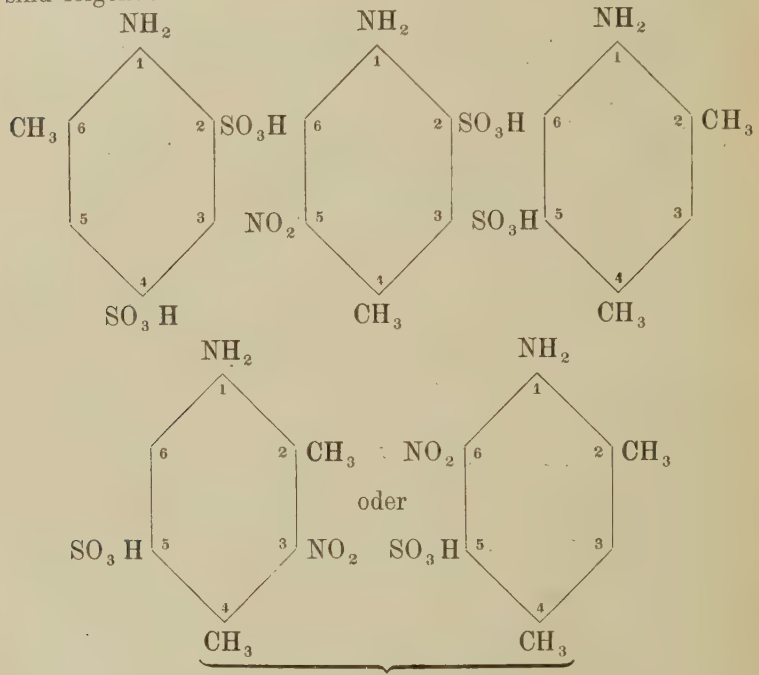


Bei seinen weiteren Versuchen[3]), die beiden Amidogruppen in dem Diamidoäthyldiphenyl, dem nächst höheren Homologon des Tolidins, durch Wasserstoff zu ersetzen, erhielt er als Haupt-

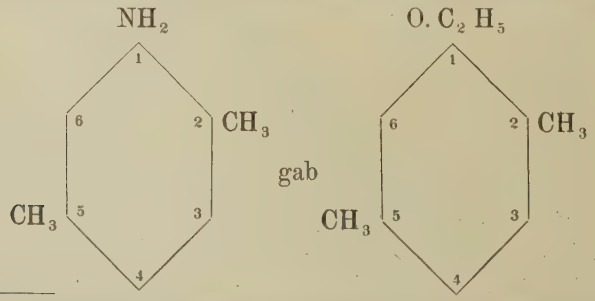
[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 65.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 468.
[3]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 475.

produkt, analog wie aus dem o-Tolidin, einen stickstoffhaltigen Körper, daneben aber den Diäthyläther des Diäthyldiphenyls.

Auch einige Sulfosäuren des Toluidins und Xylidins lassen sich nach Limpricht's Untersuchungen [1]) beim Zersetzen ihrer Diazoverbindungen mit Alkohol unter Druck in die entsprechenden Oxäthylverbindungen überführen. Diese Amidoverbindungen sind folgende:

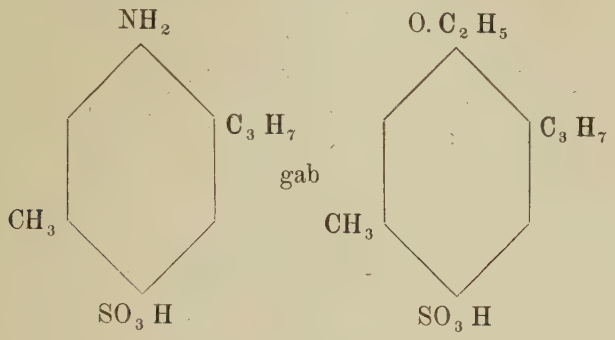


Ferner haben Nölting, O. N. Witt und Forel [2]) gefunden, dass das p-Xylidin beim Zersetzen seiner Diazoverbindung mit Alkohol in den Aethyläther des Xylenols übergeht:



[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 2176, 2185, 2189 und 2190.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 2665.

und O. Widmann[1]) konnte die Cymidinsulfosäure auf gleiche Weise in die Aethylthymolsulfosäure überführen:



Im Vorstehenden habe ich wohl alle in der neueren Literatur enthaltenen Angaben betreffend die Bildung von Phenoläthern durch Zersetzung der Diazoverbindungen vermittelst Alkohol zusammengestellt. Es geschah dies, wie schon oben bemerkt wurde, in der Hoffnung, Aufschluss über die bei dieser Reaktion waltenden Gesetzmässigkeiten zu erlangen. Hoher Druck scheint nur in den wenigsten Fällen einen Einfluss auszuüben, gar keinen aber bei den nicht substituirten Amidobenzolen. Es lässt sich dies leicht erkennen, wenn man die von Hofmann[2]) erzielte Ausbeute an Phenoläthern mit der von mir erlangten vergleicht; Hofmann arbeitete ohne Druck, während bei meinen Versuchen stets ein Ueberdruck zur Anwendung kam, welcher einer 200 mm hohen Quecksilbersäule entsprach.

Wroblewsky[3]) glaubte im Anschluss an seine und Beilstein's und Kurbatow's[4]) Untersuchungen den Schluss ziehen zu dürfen: „dass bei der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohol der normale Reaktionsgang" (also die Ersetzung der Diazogruppe durch die Oxalkylgruppe) „unter dem Einflusse des den Wasserstoff ersetzenden Halogens eine Veränderung erleidet, aber nur in den Fällen, wenn die Amidogruppe hinsichtlich irgend einer zweiten substituirenden Gruppe die Para-

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XIX, 247.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1917.
[3]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2704.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 176, 45.

stellung einnimmt.“ Diese Regel lässt sich nicht gut bestreiten, da ausser den Chlortoluidinen Wroblewsky's und den Chloranilinen Beilstein's und Kurbatow's weitere Beläge nicht vorliegen. Auf die anderen Amidoverbindungen kann diese Regel nicht ausgedehnt werden, da in derselben als wesentliche Faktoren auftreten einerseits das Bestehen einer gewissen Stellung der Amidogruppe zu einer anderen Gruppe, und andererseits das Vorhandensein eines „den Reaktionsverlauf beeinflussenden Halogenatoms.“

Man könnte eher zu der Annahme geneigt sein, dass nur diejenigen Diazoverbindungen die Aether ihrer entsprechenden Phenole liefern, welche eine durch Alkohol leicht zu bewirkende Zersetzlichkeit zeigen.

Veranlasst durch diese relativ leichte Bildung der Phenoläther, beabsichtigte ich auf Diazosalze Phenole, zumal die mehrwerthigen, einwirken zu lassen, um so eventuell zu Phenoläthern zu gelangen, in welchen beide durch Sauerstoff verbundene Radikale der aromatischen Reihe angehören. Ueber diese Reaktion konnte ich in der Literatur nur eine diesbezügliche Angabe von Hoffmeister[1]) finden, welcher die Einwirkung von Phenol auf Diazobenzolsulfat zum Gegenstand einer Untersuchung machte. Er erhielt auch das erhoffte Diphenyloxyd, $(C_6H_5)_2O$, aber in sehr geringer Menge (kaum ein halbes Prozent). Bei der Wiederholung seines Versuches gelang es mir mehrmals bis fünf Prozent Ausbeute an Phenyläther zu gewinnen. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Je 10 g Anilinsulfat, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, wurden in der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von salpetriger Säure in das Diazosalz verwandelt, die erhaltene Lösung nach dem Filtriren mit 10 g Phenol versetzt, und 12 Stunden unter häufigem Umschütteln in einen kühlen Raum gestellt; es fand eine langsame Stickstoffentwickelung statt, welche nachher durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt wurde. Nach dem Uebersättigen mit Alkali wurde durch Wasserdampf ein gelbliches Oel übergetrieben, welches in ätherischer Lösung mit Alkali und Säure ausgeschüttelt und über Chlorcalicum getrocknet

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 191.

nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 245—260° C. siedete und im Kältegemisch erstarrte; dasselbe wurde durch scharfes Auspressen in der Kälte von öligen Beimengungen befreit und zeigte in krystallisirter Form den Schmelzpunkt des Phenyläthers, 27° C. Seine Entstehung verdeutlicht folgende Gleichung:

$$C_6H_5.N=N.SO_4H + C_6H_5.OH = C_6H_5.O.C_6H_5 + H_2SO_4 + N_2.$$

Wie oben schon erwähnt, ist die Ausbeute eine sehr mangelhafte und wechselnde, indem die Hauptmenge der angewandten Substanzen verharzt.

In analoger Weise versuchte ich nun die Einwirkung von Resorcin auf Diazobenzolsulfat, in der Erwartung, dass die Reaktion folgenden Verlauf nehmen würde:

$$C_6H_5.N=N-SO_4H + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5.O.C_6H_4(OH) + H_2SO_4 + N_2$$

und

$$2\,C_6H_5.N=N.SO_4H + C_6H_4(OH)_2 = \begin{matrix} C_6H_5.O \\ C_6H_5.O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4 + H_2SO_4 + N_2\ ;$$

dass also bei Anwendung molekularer Verhältnisse der Resorcylphenyläther, bei 2 Mol. Diazoverbindung und 1 Mol. Resorcin der Resorcyldiphenyläther entstehen würde. Es hatte sich aber bei der Ausführung des Versuches, so verschiedenartig die Bedingungen auch gewählt wurden, kein ätherartiger Körper gebildet. Lässt man Resorcin in der berechneten Menge auf eine concentrirte wässerige Lösung von Diazobenzolsulfat reagiren, so entsteht in reichlicher Menge ein rother Körper, welcher wahrscheinlich ein Gemenge der früher von Typke [1]) und von Liebermann und v. Kostanecki [2]) untersuchten Farbstoffe Phenylazoresorcin und Phenyldisazoresorcin

$$C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH)_2$$

und

$$\begin{matrix} C_6H_5-N=N \\ C_6H_5-N=N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2(OH)_2$$

[1]) Berichte der D. chem. Ges. X, 1577.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 880.

ist, aber nicht weiter untersucht wurde. Auch durch Abänderung des Versuches in der Weise, dass das trockene Diazochlorid mit einer Lösung von Resorcin in Benzol-Aether auf dem Wasserbade erhitzt wurde, liess sich kein besseres Resultat erzielen; unter Stickstoff- und Chlorwasserstoffentwickelung bildete sich eine rothgelbe Lösung, aus welcher beim Verdunsten das Resorcin vermengt mit dunkelgefärbtem Harz fast quantitativ wiedergewonnen wurde.

Darstellung des Kohlenwasserstoffes aus dem ϕ-Cumidin.

Da ich nach der Griess'schen Reaktion den Kohlenwasserstoff, welcher dem festen Cumidin zu Grunde liegt, nicht erhalten konnte, so bediente ich mich eines von Herrn Professor v. Baeyer privatim Herrn Liebermann mitgetheilten Verfahrens, welches Kohlenwasserstoffe durch Behandeln der entsprechenden Hydrazine mit Kupfersulfatlösung zu gewinnen gestattet.

Um das hierzu erforderliche ϕ-Cumylhydrazin zu erlangen, wurde zunächst der Versuch gemacht, dasselbe nach dem von V. Meyer und T. Lecco [1]) angegebenen abgekürzten Verfahren zur Gewinnung von Phenylhydrazin darzustellen. Allein eine Reihe mit ϕ-Cumidin angestellter Versuche zeigte bald, dass man vermittelst dieser Methode hier nicht zum Ziele kommt. Fügt man nämlich zu der Diazocumolchloridlösung die des Zinnchlorürs, so findet, auch wenn man die Temperatur unter 0 ° C. hält oder sie bis + 10 ° C. steigen lässt, sofort eine starke Stickstoffentwickelung statt. Gleichzeitig scheidet sich in grosser Menge ein mennigroth gefärbtes Harz ab, während die salzsaure Lösung nur sehr wenig Hydrazinsalz enthält, das sich als krystallinische Masse abscheidet. Das allmählig fest gewordene rothe Harz wurde auf ein Filter gebracht und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, wobei es sich braun färbte. Beim Erwärmen mit Wasser verwandelte es sich theilweise in ein Oel; letzteres liess sich durch Wasserdampf von dem Harz trennen und erwies sich als reines ϕ-Cumol (Sdp. 169 — 170 ° C. corr.). Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff betrug 37 Prozent der theoretischen. Offenbar lässt sich diese partielle Umwandlung des Diazocumolchlorids in ϕ-Cumol zurückführen auf die von Merz [2]) aufgefundene Reaktion der Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür auf Diazochloride, welche, auf Diazocumolchlorid angewandt, nach folgender Gleichung verläuft:

[1]) Berichte der D. chem. Ges XVI, 2976.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2329 und 2341.

$$C_6 H_2 \begin{cases} (CH_3)_3 \\ N = N.\,Cl \end{cases} + Sn\,Cl_2 + H_2\,O$$
$$= C_6 H_3 (CH_3)_3 + Sn\,OCl_2 + N_2 + H\,Cl\,.$$

Mit Leichtigkeit gelang aber die Darstellung des ψ-Cumylhydrazins nach dem älteren Verfahren von E. Fischer[1]), wobei einige schön krystallisirende Zwischenprodukte isolirt werden konnten.

Diazo-ψ-cumolschwefligsaures Natron.

$$C_6 H_2 \begin{cases} (CH_3)_3 \\ N = N - SO_3\,Na \end{cases} + 2\tfrac{1}{2}\,H_2\,O.$$

Eine Lösung von 10 g festem Cumidin in 25 g Salzsäure (spec. Gew. 1,13) und 100 g Wasser wurden mit 7,5 g Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotirt. Die schwach gelb gefärbte Lösung sofort in eine auf 0° C. abgekühlte, gesättigte, 40 g Salz enthaltende Natriumsulfitlösung gegossen, schied einen gelben krystallinischen Körper, das diazo-ψ-cumolschwefligsaure Natron ab. Das Produkt wurde abfiltrirt, getrocknet, in Alkohol gelöst, filtrirt und das Filtrat mit etwa dem gleichen Volumen Aether versetzt; nach kurzer Zeit schied sich das gelbe Salz in glänzenden gelben Schüppchen aus. Aus der Mutterlauge krystallisirten beim langsamen Verdunsten in Gefässen mit enger Oeffnung grosse wohlausgebildete, durchsichtige, luftbeständige Prismen. Das Salz enthält Krystallwasser, welches es schon im Exsiccator theilweise abgiebt. Das in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe leicht lösliche Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Säuren unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Cumenol. Mit Chlorbaryum und Silbernitrat entstehen die entsprechenden, ebenfalls gelb gefärbten und in Wasser schwer löslichen Baryum- und Silbersalze. Das diazo-ψ-cumolschwefligsaure Natron ist nicht explosiv und lässt sich gut bei 120—140° C. trocknen. In dem bei 140° C. getrockneten Salz wurde der Stickstoffgehalt in einem eigens dazu construirten Apparat bestimmt, dessen nähere Beschreibung gestattet sein möge: In einem ungefähr 40 cm langen Verbrennungsrohr wurde, wie bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas, aus Natriumbicarbonat Kohlensäure entwickelt, welche zunächst in ein kurzhalsiges, mit Salzsäure (spec. Gew. 1,13) zu dreiviertel gefülltes und mit einer Ableitungsröhre

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 67.

versehenes Kölbchen trat; letztere konnte in dem Gummistopfen hin- und hergeschoben werden, so dass man durch den Druck der einströmenden Kohlensäure bei mässig in die Salzsäure eingetauchter Abzugsröhre eine beliebige Quantität der Säure in das daran sich anschliessende Zersetzungsgefäss übertreiben konnte. In letzterem befand sich die abgewogene und in Wasser gelöste Substanz. Den Beschluss bildete ein gewöhnliches, mit Kalilauge gefülltes Nitrometer. Sobald alle Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt war, wurde die Salzlösung zum Kochen erhitzt und durch die hinzugefügte Salzsäure zersetzt. Schliesslich wird der Stickstoff vollständig durch die Kohlensäure verdrängt. Die Ergebnisse der Analysen sind folgende:

0,4648 g verloren bei 140 ° C. 0,0690 H_2O
0,4292 g entwässertes Salz gaben 43,3 ccm N
bei 19 ° C. und 758 mm B = 0,0469 g N.

0,1364 g entwässertes Salz gaben 14,1 ccm N
bei 20 ° C. und 747 mm B = 0,01592 g N .

Berechnet für $C_9H_{11}N_2.SO_3Na + 2\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden	
H_2O	15,25		14,85
Im entwässerten Salz:			
N	11,20	10,93	11,66 .

ψ-Cumylhydrazinschwefligsaures Natron.

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\N_2H_2-SO_3Na\end{cases} + 1\frac{1}{2}H_2O.$$

Sobald sich aus der durch Zusammengiessen der Diazocumolchloridlösung mit der das Natriumsulfit enthaltenden rothgelben Flüssigkeit das gelbe diazo-ψ-cumolschwefligsaure Natron abgeschieden hatte (ungefähr nach einer halben Stunde) und sich bei einem Vorversuch in der darüber stehenden Flüssigkeit beim vorsichtigen Erwärmen klar und ohne Gasentwickelung löste, wurde die ganze Masse auf dem Wasserbade bis zu erfolgter Lösung erwärmt, die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, mit Essigsäure angesäuert und so lange unter beständigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinkstaub versetzt, bis Entfärbung eingetreten war. Die heiss filtrirte Flüssigkeit schied beim Erkalten den grössten Theil des gelösten ψ-cumylhydrazinschwefligsauren Natrons in weissen, glänzenden, naphtalin-

artigen Blättchen ab, welche nach dem Absaugen und Auswaschen mit nicht zu grossen Mengen kalten Wassers sofort rein waren; dieselben enthielten Krystallwasser.

2,5354 g verloren bei 110° C. 0,2562 H_2O

0,4258 g verloren bei 110° C. 0,0399 H_2O

0,5017 g entwässertes Salz gaben 0,1442 Na_2SO_4 = 0,0467 Na.

Berechnet für $C_9H_{11}.N_2H_2.SO_3Na + 1\frac{1}{2} H_2O$		Gefunden	
H_2O	9,68	10,10	9,38
Im entwässerten Salz:			
Na	9,19		9,31 .

Das ϕ-cumylhydrazinschwefligsaure Natron ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht aber beim Erwärmen. Auf 120° C. erhitzt, zersetzt es sich allmählig unter Braunfärbung. Es reducirt Fehling'sche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung. Seine wässerige Lösung ist ziemlich unbeständig, zumal beim längeren Erhitzen; es findet hierbei eine partielle Zersetzung unter Bildung des Hydrazins statt, was man an dem Gelbwerden der Lösung erkennen kann.

ϕ-Cumylhydrazinschwefligsaures Baryum. Chlorbaryum erzeugt in einer nicht zu verdünnten Lösung des Natronsalzes einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist; beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung lange weisse Nadeln des ϕ-cumylhydrazinschwefligsauren Baryums aus. Das 1 Mol. Wasser enthaltende Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2490 g verloren bei 110° C. 0,0068 H_2O.

0,2422 g entwässertes Salz gaben 0,0947 $BaSO_4$ = 0,0557 Ba.

Berechnet für $(C_6H_2[CH_3]_3.N_2H_2.SO_3)_2Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	2,93	2,73
Im entwässerten Salz:		
Ba	23,03	22,99 .

ϕ-Cumylhydrazin.

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\N_2H_3\end{cases}.$$

Zu der Umwandlung des soeben näher beschriebenen weissen ϕ-cumylhydrazinschwefligsauren Natrons in salzsaures ϕ-Cumylhydrazin wurde dasselbe im feuchten Zustande in

einem Kolben mit etwa der fünffachen Menge reiner Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,13 versetzt und ungefähr fünf bis zehn Minuten in siedendes Wasser unter kräftigem Umschütteln eingetaucht, wobei sich die Masse gelblich färbte. Nach dem Erkalten wurde das salzsaure Hydrazin abgesogen, mit concentrirter Salzsäure nachgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet. Um das Salz ganz rein zu erhalten, wurde dasselbe aus Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisirt und, nachdem es lufttrocken war, mit einem Gemenge gleicher Volume Alkohol und Aether gewaschen. Es bildete rein weisse Blättchen, welche sich aber bald gelblich färbten. Eine Salzsäurebestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1335 g gaben 0,1012 Ag Cl = 0,0250 Cl = 0,0257 H Cl.

Berechnet für $C_9 H_{11} . N_2 H_3 . H Cl$		Gefunden
H Cl	19,56	19,25 .

Um die freie Base zu erhalten, wurde das rohe, nur mit Salzsäure gewaschene Hydrazinsalz in Wasser suspendirt und unter Abkühlung und Umrühren mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Das Hydrazin schied sich dabei als eine weisse, krystallinische Masse ab, die ihrer Unbeständigkeit wegen sogleich abfiltrirt und auf Porzellan vollständig getrocknet werden musste. Aus Aether umkrystallisirt, bildete das ϕ-Cumylhydrazin lange, farblose, bei 120 — 121 ° C. schmelzende, sehr veränderliche Nadeln. In Wasser und Alkalien unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Ligroin. Es zeichnet sich, zumal in krystallisirter Form, durch seine Unbeständigkeit aus, so dass man es nicht aufbewahren kann. Etwas beständiger ist das aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak abgeschiedene und sofort getrocknete krystallinische Hydrazin.

Ueberführung des ϕ-Cumylhydrazins in ϕ-Cumol.

Zur Ueberführung des ϕ-Cumylhydrazins in den Kohlenwasserstoff mittelst Kupfersulfates nach der Angabe von Professor v. Baeyer wurde dasselbe in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit etwa der vierfachen Menge Wasser übergossen, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und in dieselbe unter öfterem Umschütteln eine zehnprozentige Kupfersulfatlösung langsam hinzugegeben; jeder Tropfen erzeugte

eine rothbraune Ausscheidung, die sehr schnell wieder unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Kupferoxydul und eines braunen Oeles zerfiel. Mit dem Zusatz von Kupferlösung wurde aufgehört, sobald die Flüssigkeit dauernd eine grünlichblaue Färbung angenommen hatte. Der Verlauf der Reaktion findet wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung statt:

$$C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_3\\N_2H_3\end{matrix} + 2\,Cu\,SO_4 + H_2O$$
$$= C_6H_3(CH_3)_3 + Cu_2O + N_2 + 2\,H_2SO_4 .$$

Als man nun die Reaktionsmasse der Destillation mit Wasserdampf unterwarf, ging ein auf dem Wasser schwimmendes, farbloses Oel über, welches, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium über Natrium destillirt, fast gänzlich bei 169 — 170 ° C. (corr.) siedete. Die Ausbeute betrug 60 — 63 Prozent der Theorie.

Der Siedepunkt sowohl wie die Analyse lassen es unzweifelhaft als das von Beilstein und Kögler [1]) im Steinkohlentheer aufgefundene und von Fittig und Jannasch [2]), Fittig und Ernst [3]) und Fittig und Laubinger [4]) synthetisch aus den gebromten Xylolen durch Jodmethyl und Natrium dargestellte ϕ-Cumol erkennen. Seine Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,4058 g gaben 1,3373 CO_2 = 0,3647 C
0,3722 H_2O = 0,0413 H

Berechnet für C_9H_{12}			Gefunden
C	108	90,00	89,87
H	12	10,00	10,21
	120	100,00	

Zur weiteren Identificirung wurde das ϕ-Cumol durch Eintröpfeln in kalt gehaltene Salpeter-Schwefelsäure und darauffolgendes Erwärmen des Gemisches in sein charakteristisches Trinitroderivat vom Schmelzpunkt 185 ° C. [5]) und durch Bromirung in das Monobrom-ϕ-cumol vom Schmelzpunkt 73 ° C. [6]) übergeführt. Beide Verbindungen besassen genau die von den früheren Beobachtern für dieselben angegebenen Eigenschaften.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 317.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 151, 286.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 139, 187.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 151, 286.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 151, 261.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 137, 323.

Derselbe Kohlenwasserstoff wurde auch nach einer von Merz[1]) angegebenen Methode durch Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür auf Diazo-ψ-cumolchloridlösung erhalten:

$$C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_3\\ N=N.Cl\end{matrix} + Sn\,Cl_2 + H_2O$$
$$= C_6H_3(CH_3)_3 + Sn\,O\,Cl_2 + N_2 + H\,Cl\ .$$

Das ψ-Cumidin wurde unter Anwendung der theoretisch gerade ausreichenden Salzsäuremenge auf gewöhnliche Weise in das Diazochlorid übergeführt und die stark verdünnte, eiskalte Lösung desselben langsam mit einem bedeutenden Ueberschuss von Zinnchlorür versetzt. Nach jedem Zusatz von Zinnsalz fand eine stürmische Gasentwickelung statt, während sich die Flüssigkeit in einen dicken weissen Schaum verwandelte. Nachdem man das Reaktionsprodukt über Nacht sich selbst überlassen hatte, wurde es behufs Beendigung der Reaktion nach und nach am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Durch Wasserdampf liess sich ein farbloses Oel übertreiben, welches bei der Rektification über Natrium gleichfalls den corrigirten Siedepunkt 169 — 170 ° C. zeigte. Es war mithin reines ψ-Cumol, doch liess die Ausbeute zu wünschen übrig, da sie nur etwa 30 Prozent der theoretischen betrug.

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2329 und 2341.

Stellung der Amidogruppe im ϕ-Cumidin.

Um Aufschluss über die Stellung zu erlangen, welche die Amidogruppe in dem vorliegenden technischen Cumidin einnimmt, wurde der Austausch derselben gegen Brom, Chlor, Cyan und Carboxyl durchgeführt. Diese Versuche wurden theilweise auch zu dem Zweck unternommen, um die interessante, bezüglich der Umwandlung der Aniline in halogenisirte Kohlenwasserstoffe und in die Cyan- und Carboxylverbindungen der letzteren, von Sandmeyer[1]) entdeckte Reaktion auf das Cumidin zu übertragen und ihren Verlauf genauer kennen zu lernen.

Monobrom-ϕ-cumol.

$C_9 H_{11} Br$.

12,5 g krystallisirter Kupfervitriol, 36 g Bromkalium und 20 g Kupferspähne wurden mit einem Gemenge von 11g concentrirter Schwefelsäure und 80 g Wasser in einem Kölbchen mit Steigrohr bis zu annähernder Entfärbung gekocht, darauf 13,5 g festes Cumidin hinzugefügt und in die siedende Flüssigkeit vermittelst eines Tropftrichters unter kräftigem Umschütteln langsam die Lösung von 7 g Natriumnitrit in 40 g Wasser zugesetzt. Als die mit heftiger Stickstoffentwickelung verbundene Reaktion beendigt war, ging bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf ein gelber, schon im Kühlrohr erstarrender Körper über. Gleichzeitig hatte sich, wie bei allen diesen Zersetzungen der Diazoverbindungen etwas Cumenol gebildet, welches, von den Wasserdämpfen mit übergerissen, sich in dem wässerigen Destillat fand und durch Alkalizusatz von dem gebromten Kohlenwasserstoff getrennt wurde. Das auf einem Filter gesammelte Bromcumol wurde dann sorgfältig mit Wasser gewaschen, scharf abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt,

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1633 und 2650.

woraus es sich in weissen, glänzenden, in der Flüssigkeit irisirenden, bei 73° C. schmelzenden Blättchen abschied, welche beim Aufbewahren eine schwach röthliche Färbung annahmen. Eine Brombestimmung gab folgende auf Bromcumol stimmende Zahlen:

0,2333 g gaben 0,2193 Ag Br = 0,0933 Br

Berechnet für $C_9 H_{11} Br$	Gefunden
Br 40,20	39,99.

Diese Verbindung ist demnach identisch mit dem durch direkte Bromirung des ψ-Cumols von Beilstein und Kögler[1]) erhaltenen Monobrom-ψ-cumol. Die Ausbeute betrug bei mehreren Versuchen unter Berücksichtigung des gebildeten Cumenols 35-40 Prozent der Theorie.

Monochlor-ψ-cumol.

$C_9 H_{11} Cl$.

In anologer Weise, wie das Bromsubstitutionsprodukt, wurde vermittelst Kupferchlorürlösung (zehnprozentig[2])) aus der Base das Monochlor-ψ-cumol dargestellt, welches ich noch nicht beschrieben fand. Dasselbe bildet weisse, bei 70-71° C. schmelzende und der Bromverbindung zum Verwechseln ähnliche Blättchen. Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1979 g gaben 0,1807 Ag Cl = 0,0489 Cl

Berechnet für $C_9 H_{11} Cl$	Gefunden
Cl 22,97	22,64.

Die Ausbeute ist ungefähr dieselbe, wie bei dem gebromten Kohlenwasserstoff.

Einen weiteren Beleg für die Sicherstellung der Constitution des festen Cumidins lieferte die Ueberführung dieser Base in die Durylsäure. Als Verbindungsglied zwischen letzterer und der Base diente das ebenfalls nach der Sandmeyer'schen Methode[3]) dargestellte Durylonitril.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 322.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1635.

[3]) Berichte der D. chem. Ges XVII, 2653.

Durylonitril.

$C_6 H_2 (CH_3)_3 . CN.$

50 g Kupfervitriol wurden in 300 g Wasser unter Erwärmen gelöst und in die warme Lösung 56 g Cyankalium (96 — 98-prozentig) eingetragen, wobei sich der anfänglich gebildete Niederschlag allmählig wieder auflöste. In diese auf etwa 90 — 95 ° C. erwärmte Flüssigkeit wurde nun unter heftigem Umschütteln eine verdünnte, aus 27 g festem Cumidin, 60 g Salzsäure (spec. Gew. 1,13) und 14 g Natriumnitrit erhaltene Diazocumolchloridlösung tropfenweise hinzugegeben. Nach Beendigung der anfänglich sehr heftigen Stickstoffentwickelung wurde das Reaktionsgemisch der Destillation mit Dampf unterworfen; der hierbei auftretende penetrante Isonitrilgeruch verschwand sehr bald wieder und es destillirte mit den Wasserdämpfen ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches dem Destillat mit Aether entzogen und mit verdünntem Alkali und Säure gewaschen wurde. Nach dem Entfernen des Aethers erstarrte das Oel allmählig, zumal als es auf Uhrgläsern ausgebreitet wurde, und krystallisirte aus Alkohol in schmalen, perlmutterglänzenden, weissen, bei 57 — 58 ° C. schmelzenden Blättchen; es siedet bei 248 — 250 ° C. (uncorr.) und besitzt einen charakteristischen, an Schnupftabak erinnernden Geruch. Die Ausbeute an Nitril ist nicht sehr bedeutend; es wurden bei mehreren Operationen nur 30 — 35 Prozent der theoretischen erhalten. Das Durylonitril löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol, nicht aber in Wasser. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,3184 g gaben 27,5 ccm N bei 24° C. und
761 mm B = 0,0309 N.

Berechnet für $C_9 H_{11} . CN$	Gefunden
N 9,66	9,71.

Durylsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_3 . CO_2 H.$

Durch achtstündiges Kochen mit etwa der zehnfachen Menge sehr concentrirten alkoholischen Kalis wurde das Nitril verseift, das gebildete Kaliumsalz durch Schwefelsäure zersetzt und mit Dampf die freie Säure übergetrieben. Dieselbe krystallisirte aus Benzol oder Eisessig beim langsamen Verdunsten in

kleinen weissen Nädelchen, welche den von Jannasch[1]) für die Durylsäure angegebenen Schmelzpunkt (150 °C.) zeigten, in Alkohol und Aether leicht, in siedendem Wasser aber sehr schwer löslich waren und beim vorsichtigen Erhitzen in feinen Nadeln sublimirten. Bei der Elementaranalyse lieferte die Säure folgende Zahlen (Substanz II war durch Sublimation gereinigt):

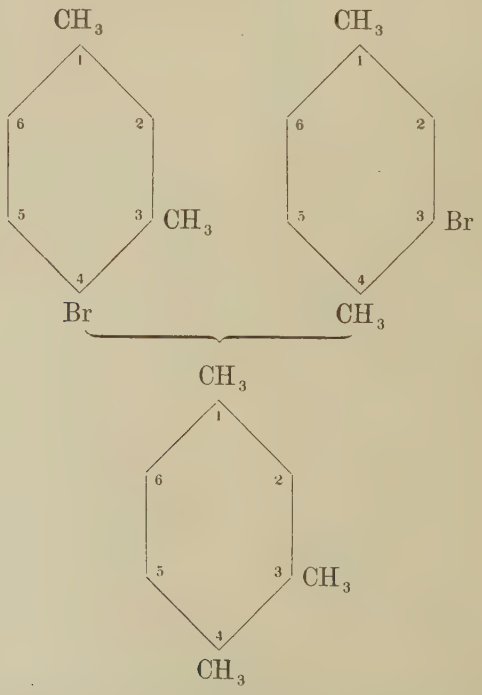
I. 0,2149 g gaben 0,5704 CO_2 = 0,1556 C
0,1454 H_2O = 0,0162 H
II. 0,1472 g gaben 0,3924 CO_2 = 0,1070 C
0,1009 H_2O = 0,0112 H

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$			Gefunden	
			I.	II.
C	120	73,17	72,41	72,75
H	12	7,32	7,54	7,61
O	32	19,51	—	—
	164	100,00		

[1]) Zeitschrift für Chemie 1870, 449.

Zusammenfassung.

Durch die Ueberführung des festen technischen Cumidins in das ψ-Cumol, für welches die Stellung der Substituenten $CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4$ durch die Synthese desselben aus p- und m-Bromxylol vermittelst Jodmethyl und Natrium [1]) bewiesen ist,



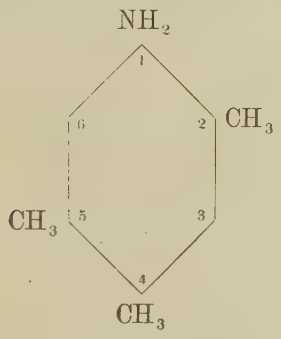
ist auch die Stellung der drei Methyle im Cumidin als 1 : 3 : 4 bestimmt, während die Stellung der Amidogruppe noch zweifelhaft bleibt.

[1]) Fittig und Ernst, Ann. Chem. Pharm. 139, 187.
Fittig und Laubinger, Ann. Chem. Pharm. 151, 257.
Fittig und Jannasch, Ann. Chem. Pharm. 151, 286.

Aufschluss hierüber gab aber der Austausch derselben gegen Brom, wobei das von Beilstein und Kögler untersuchte Monobrom-ϕ-cumol erhalten wurde. Da dieses nach Fittig's und Jannasch's[1]) Beobachtungen durch Methylirung in das Durol übergeführt werden kann, dessen Constitution als $CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 6 = 1 : 2 : 4 : 5$ aus Reuter's[2]) Untersuchung erhellt, so nehmen in demselben und mithin auch in dem in Rede stehenden Cumidin die Substituenten $NH_2 : CH_3 : CH_3 : CH_3$ die Plätze $1 : 2 : 4 : 5$ ein.

Dieselbe Stellung geht auch aus der Umwandlung der Base in die von Jannasch[3]) durch Oxydation von Durol erhaltene Durylsäure hervor.

Hiernach besitzt das verarbeitete technisch gewonnene Cumidin die Constitution:



Die Identität desselben mit dem Schaper'schen Cumidin wurde auch noch experimentell bewiesen, indem vergleichende Versuche einerseits mit dem technischen Cumidin, andererseits mit der aus krystallisirtem Mononitro-ϕ-cumol erhaltenen Schaper'schen Base angestellt wurden. Hierbei zeigten beide Körper bezüglich des Schmelzpunktes, des äusseren Ansehens, des Krystallisirens aus Lösungen und zumal in den Salzen vollständige Uebereinstimmung.

[1]) Zeitschrift für Chemie 1870, 161.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. XI, 31.

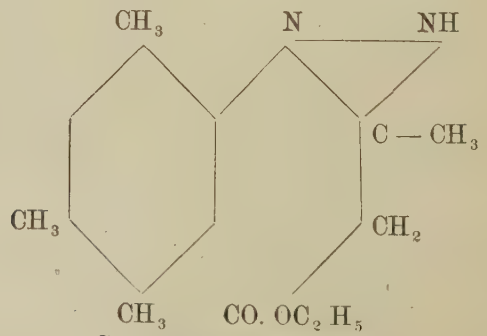
[3]) Zeitschrift für Chemie 1870, 449.

Ueber einige ψ-Cumylchinizinderivate.

Es erschien nicht uninteressant, im Anschluss an diese Untersuchung des mir in grösserer Menge zur Verfügung stehenden ψ-Cumidins auch einige Chinizinderivate des im Verlaufe der Arbeit gewonnenen ψ-Cumylhydrazins darzustellen. Herrn Dr. L. Knorr sage ich auch an dieser Stelle für die freundliche Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Bearbeitung dieses Theiles seines Gebietes auf meine Bitte gestattete, meinen besten Dank. Eine kurze diesen Gegenstand behandelnde Notiz habe ich in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft [1]) veröffentlicht.

Die ψ-Cumylchinizinderivate zeigen in Bildung und Verhalten fast völlige Uebereinstimmung mit den von Knorr entdeckten Chinizinen [2]).

Entsprechend den für den Phenylizinacetessigester und das Methyloxychinizin von Knorr aufgestellten Formeln [3]) kommt den analogen Verbindungen der ψ-Cumylreihe folgende Constitution zu

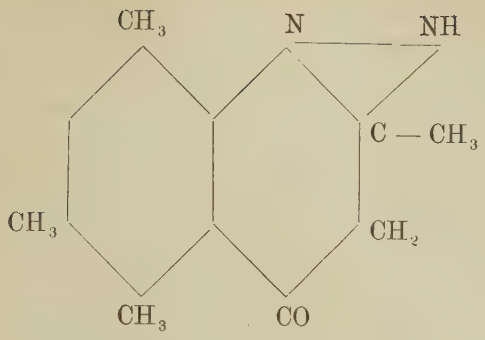


ψ-Cumylizinacetessigester.

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 706.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVI, 2597; XVII, 546 und 2032.

[3]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2032.



ψ-Cumylmethyloxychinizin.

ψ-Cumylizinacetessigester.

$C_{15} H_{22} O_2 N_2$.

10 g ψ-Cumylhydrazin wurden mit einem geringen Ueberschuss von Acetessigester (9 g) übergossen; die halbflüssige Masse erwärmte sich und erstarrte nach kurzer Zeit zu einer harten krystallinischen Masse, welche durch scharfes Auspressen von dem gebildeten Wasser befreit wurde. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte der ψ-Cumylizinacetessigester in langen, schwach gelbgefärbten, bei 77 — 78 ° C. schmelzenden Nadeln, aus Aether beim langsamen Verdunsten in derben, wohlausgebildeten, durchsichtigen, gelben Tafeln. In kaltem Alkohol und Ligroin ist er ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol und Aether, und unlöslich in Wasser. Beim Aufbewahren färbt er sich in kurzer Zeit braunroth und zerfliesst zu einer braunen harzigen Masse.

ψ-Cumylmethyloxychinizin.

$C_{13} H_{16} ON_2$.

Der trockengepresste ψ-Cumylizinacetessigester wurde im Oelbad langsam auf 140 ° C. erhitzt, wobei die Condensation unter lebhafter Alkoholentwickelung vor sich ging. Nach Beendigung der etwa zwei Stunden andauernden Reaktion erstarrte das braunrothe Oel beim Abkühlen zu einem tief orange gefärbten spröden Glase. Dasselbe wurde sehr fein gepulvert, in Aether

eingetragen und durch Dekantiren solange mit Aether ausgewaschen, bis letzterer nur noch schwach gelb gefärbt ablief. Um die letzten Spuren färbender Beimengungen fortzuschaffen, erwies es sich als zweckmässig, das mit Aether gewaschene Produkt in siedendem Toluol zu lösen, wieder abzukühlen und unter Umschütteln mit Aether auszufällen; das anhaftende Toluol wurde dann durch Nachwaschen mit Aether entfernt. So gereinigt stellte der Körper ein schneeweisses Pulver dar, welches allmählig eine ganz schwache röthliche Färbung annahm.

Aus Alkohol schiesst das ϕ-Cumylmethyloxychinizin in glänzenden, bei 154 — 155 ° C. schmelzenden Kryställchen an. Die bei 120 ° C. getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2678 g gaben 0,7073 CO_2 = 0,1929 C
0,1826 H_2O = 0,0203 H

0,1667 g gaben 19,8 ccm N bei 23 ° C. und 746 mm B = 0,0221 N.

Berechnet für $C_{13} H_{16} ON_2$			Gefunden
C	156	72,22	72,04
H	16	7,41	7,54
N	28	12,96	13,25
O	16	7,41	—
	216	100,00	

In Wasser, Aether und Ligroin ist das ϕ-Cumylmethyloxychinizin sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und warmer Salzsäure; aus der sauren Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in feinen weissen Nädelchen ab. Natronlauge löst es ziemlich schwer; Uranylnitrat bringt, wie bei Knorr's Methyloxychinizin, in der durch Salzsäure vom überschüssigen Alkali befreiten Lösung einen gelben, voluminösen Niederschlag hervor.

ϕ-Cumyldimethyloxychinizin.

(Cumylantipyrin), $C_{14} H_{18} ON_2$.

Ein Gemenge gleicher Gewichtstheile ϕ-Cumylmethyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol wurde im Rohr drei Stunden auf 100 ° C. erhitzt, die Flüssigkeit darnach durch Aufkochen mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure entfärbt und hierdurch gleichzeitig vom überschüssigen Jod-

methyl und Methylalkohol befreit. Auf Zusatz von starker Natronlauge zu dem öligen Destillationsrückstand schied sich das ϕ-Cumylantipyrin als bräunlich gefärbtes Oel ab, welches der Flüssigkeit durch oftmals wiederholtes Ausschütteln mit Benzol entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein in kurzer Zeit erstarrendes gelbes Oel. Mehrmals aus Aether umkrystallisirt, bildete es gelblich gefärbte Nädelchen; prachtvolle lange weisse, bei 73 — 74 ° C. schmelzende Krystalle wurden erhalten, als man seine mit etwas Thierkohle gekochte wässerige, nicht zu concentrirte Lösung langsam erkalten liess. Zur Analyse wurde das ϕ-Cumylantipyrin im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2608 g gaben 0,6980 CO_2 = 0,1904 C
0,1862 H_2O = 0,0207 H

Berechnet für $C_{14}H_{18}ON_2$			Gefunden
C	168	73,04	73,01
H	18	7,83	7,91
N	28	12,17	—
O	16	6,96	—
	230	100,00	

In kaltem Wasser, Aether und Benzol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in warmem Wasser, Alkohol und Chloroform.

Seine wässerige Lösung zeigt die beiden charakteristischen, von Knorr angegebenen Reaktionen: Durch Eisenchlorid wird sie tief roth gefärbt; salpetrige Säure bringt in verdünnter Lösung eine blaugrüne Färbung hervor, in concentrirter bewirkt sie eine Ausscheidung hellgrüner Krystalle, welche das Isonitroso-ϕ-cumylantipyrin darstellen.

In kalt gehaltener concentrirter abgeblasener Salpetersäure löste es sich mit tief rother Farbe; auf Zusatz von Wasser schied sich das Nitroprodukt als hellrosaroth gefärbte, krystallinische Masse ab.

Mit Benzaldehyd condensirte sich das ϕ-Cumylantipyrin bei Gegenwart eines Ueberschusses von concentrirter Salzsäure in derselben Weise, wie es Knorr für das Antipyrin gefunden hatte; das Condensationsprodukt bildete weisse verfilzte Nädelchen.

Isonitroso-ψ-cumylmethyloxychinizin.

$C_{13} H_{15} O_2 N_3$.

Eine Lösung von 1 g ψ-Cumylmethyloxychinizin in verdünnter Schwefelsäure wurde in der Kälte mit 0,5 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt. Sofort schied sich die Isonitrosoverbindung als gelbe schaumartige Masse ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte sie in gelben, strauchartig verzweigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 159 — 160° C. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt zersetzte es sich unter Bildung eines rothen Harzes. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110 — 115° C. getrocknet:

0,2083 g gaben 30,6 ccm N bei 18° C. und 763 mm B = 0,0356 N.

Berechnet für $C_{13} H_{15} O_2 N_3$		Gefunden
N	17,14	17,09

In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether, warmer Salzsäure und Eisessig. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe; durch überschüssiges Alkali wird ein gelbes Natronsalz gefällt.

Bei der Behandlung des Isonitroso-ψ-cumylmethyloxychinizins mit Salpetersäure entsteht ein farbloser Körper, welcher entsprechend dem bei derselben Reaktion entstehenden Knorr'schen Isonitrosomethyldioxychinizin als Isonitroso-ψ-cumylmethyldioxychinizin zu bezeichnen ist. Nach der von Knorr zur direkten Darstellung dieser Isonitrosoverbindung aus dem Methyloxychinizin angegebenen Methode (Versetzen der alkalischen Lösung des Methyloxychinizins mit überschüssigem Natriumnitrit und Eingiessen des Gemenges in verdünnte Schwefelsäure [1]) gelang es mir nicht, diesen farblosen Isonitrosodioxykörper zu erhalten; immer entstand die beschriebene gelbe Isonitrosoverbindung.

---

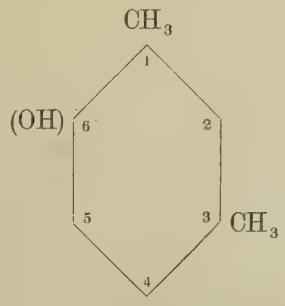
[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2042.

Zusammenstellung der Amidotrimethylbenzole.

Da die sechs von der Theorie vorausgesehenen isomeren, im Kern dreifach methylirten Aniline jetzt dargestellt sind, so erschien eine Uebersicht über ihre Entstehung und über die zur Ermittelung ihrer Constitution ausgeführten Untersuchungen hier angebracht. Letztere ist bis jetzt allerdings nur von drei Basen festgestellt.

I. Das ψ-**Cumidin**, welchem nach der vorstehenden Arbeit die Stellung 1 : 2 : 4 : 5 (NH_2 in 1) der Substituenten zukommt, ist als Ausgangsmaterial einer Reihe wissenschaftlich wie technisch wichtiger Derivate mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Seine Bildungsweise ist in der vorliegenden Arbeit schon erwähnt worden; zur Ermittelung seiner Constitution stellte E. Fröhlich[1]) Versuche an; und schon früher, im Jahre 1878, gab Reuter[2]) durch die Feststellung der Constitution des Cumenols Andeutungen über die Anordnung der substituirenden Gruppen in dieser Base.

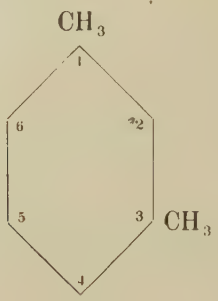
Reuter ging von dem aus ψ-Cumolsulfosäure dargestellten ψ-Cumenol aus. Dieses liess sich durch längeres Verschmelzen mit Kali in eine Oxyxylylsäure, und letztere durch Destillation ihres Kalksalzes mit Aetzkalk in das flüssige 1 : 3 : 6 m-Xylenol überführen:



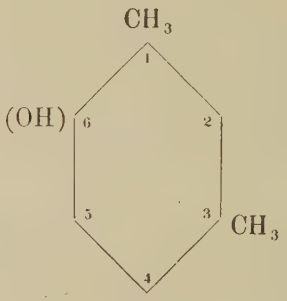
[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2673.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. XI, 29.

Der rationelle Ausdruck für die Säure ist demnach unter Berücksichtigung der bekannten Lage der Methylgruppen im ψ-Cumol

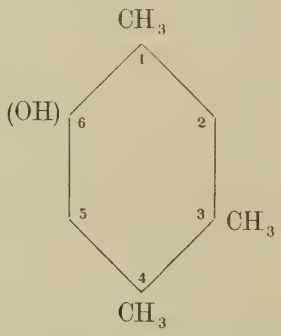


ψ-Cumol

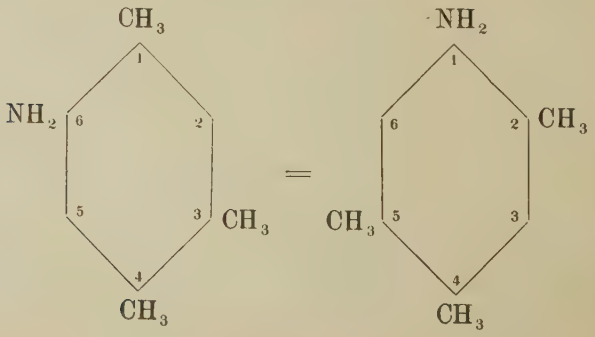


Oxyxylylsäure ,

mithin der des ψ-Cumenols:



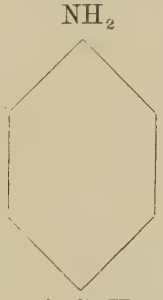
Da sich nun dasselbe Cumenol leicht und glatt aus dem technischen ψ-Cumidin vermittelst der Diazoreaktion gewinnen lässt, so ist auch die Constitution der Base anzusehen als:



Allein dieser Beweis ist auf einem sehr umständlichen Wege gewonnen und wohl noch nicht als absolut sicher zu betrachten, zumal die Kalischmelze für Ortsbestimmungen immerhin ein etwas unsicheres Mittel ist.

Besonderes Interesse beanspruchen die Versuche von Fröhlich[1]) wegen der sich daran knüpfenden Folgerungen. Er gelangte zwar schliesslich zur Annahme der oben klargelegten Constitution des ψ-Cumidins, doch seine von anderen Betrachtungen ausgehenden Untersuchungen führten zu einer anderen Stellungsannahme: Die Lagerung der Methylgruppen ist durch seine Bildungsweise aus ψ-Cumol, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3\ \overset{3}{C}H_3\ \overset{4}{C}H_3$, nicht zweifelhaft, wohl aber die Stellung der Amidogruppe. Dass diese nicht die Stellung 2 einnimmt, ergiebt sich einerseits aus der Bildung einer Anhydrobase bei der Reduktion des Nitroacetcumidins[2]), und andererseits durch die von Döbner und v. Miller[3]) bewirkte Ueberführung der Base in das im Benzolkern dreifach methylirte Chinaldin, wobei also die Schliessung des seitlichen Ringes in der Orthostellung zum Stickstoff stattfinden muss[4]).

Fröhlich glaubte nun vermittelst des Benzo-ψ-cumidins entscheiden zu können, welchen von den beiden noch möglichen Plätzen 5 oder 6 die Amidogruppe einnähme. Da nach Döbner[5]) dem Benzoanilin folgende Constitution

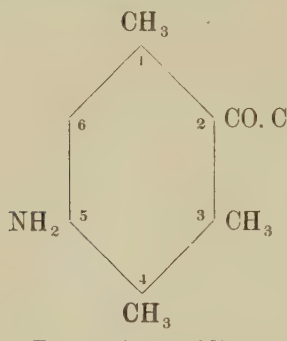


zukommt, die Benzoylgruppe also die Parastellung zur Amidogruppe einnimmt, so musste auch in dem Benzo-ψ-cumidin,

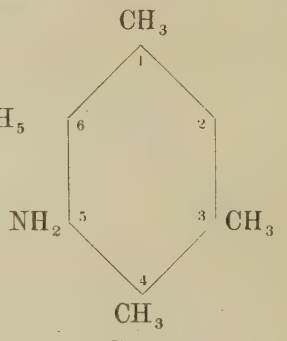
[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2673.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 2676.
[3]) Berichte der D. chem. Ges. XVII, 1710.
[4]) Berichte der D. chem. Ges. XV, 3075.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 210, 266.

unter der Voraussetzung, dass das ψ-Cumidin ein dem Anilin analoges Verhalten zeige, die Benzoylgruppe sich in derselben Lage der Amidogruppe gegenüber befinden.

Unter Berücksichtigung der Stellung der drei Methyle als 1 : 3 : 4 ist die einzig mögliche Parastellung 2 : 5. Fröhlich glaubte daraus den Schluss ziehen zu können, dass die Amidogruppe die Stellung 5 einnähme, da im Benzo-ψ-cumidin die einzig freie Parastellung durch die Benzoylgruppe besetzt sei. Darnach müsste die Constitution des letzteren und des ψ-Cumidins durch folgende Schemata ihren Ausdruck finden:

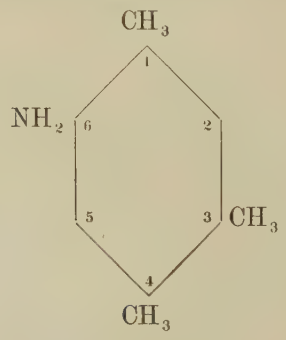


Benzo-ψ-cumidin.



ψ-Cumidin .

Doch bald gab Fröhlich diese Ansicht über die Constitution des ψ-Cumidins auf, da er sich der oben weiter ausgeführten Reuter'schen Beweisführung für die Constitution



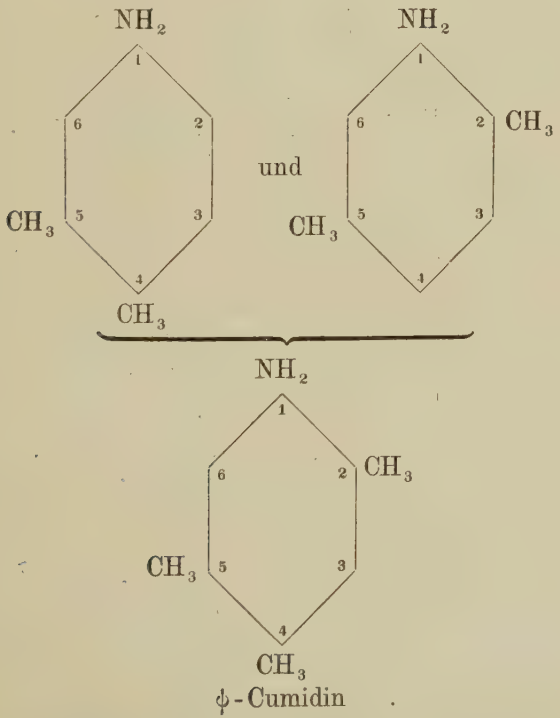
nicht verschliessen konnte.

Da mithin im Benzo-ψ-cumidin die Benzoylgruppe nicht in der Parastellung zur Amidogruppe stehen kann, so vermuthet Fröhlich, dass das Benzoanilin, dessen Constitution Döbner nur durch die Kalischmelze erschlossen hat, nicht als p-, sondern vielmehr als o-Amidobenzophenon anzusprechen sei; denn er hält

es für wahrscheinlich, dass bei der Temperatur des schmelzenden Kalis die ursprünglich gebildete, aus dem Döbner'schen Benzoanilin stammende o-Oxybenzoësäure in p-Oxybenzoësäure übergegangen ist. —

Dass die Amidogruppe im ψ-Cumidin nicht die Stellung 2 einnehmen kann, zeigt auch seine kürzlich durch Berend[1]) bewirkte Ueberführung in das im Benzolkern dreifach methylirte Chinolin.

Eine Bestätigung der von mir sichergestellten Constitution des ψ-Cumidins gaben E. Nölting und S. Forel[2]) in neuester Zeit dadurch, dass es ihnen gelungen ist, beim Erhitzen der salzsauren Salze des asymmetrischen o-Xylidins sowohl als auch des p-Xylidins mit Methylalkohol auf 300—320° C. das feste Cumidin zu erhalten:



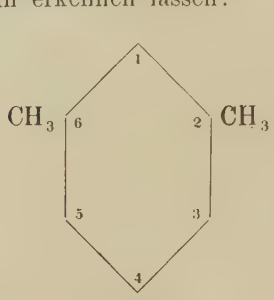
II. Das **Mesidin**, $C_6 H_2 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{6}{C}H_3$, wurde von Fittig und Storer[3]) aus dem Nitromesitylen durch Reduktion

[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 376.

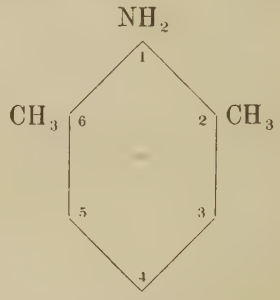
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 2680 und 2681.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 147, 3.

und von Hofmann[1]) durch Erhitzen von Trimethylanilinjodür in Rohr auf 335° C. erhalten. Es siedet nach Ladenburg[2]) bei 229—230° C., nach Biedermann und Ledoux[3]) und Eisenberg[4]) bei 225—227° C. Ueber die Stellung der Amidogruppe kann insofern kein Zweifel herrschen, als nach Bestimmung der symmetrischen Lage der Methylgruppen im Mesitylen[5]) überhaupt nur eine Stellung derselben möglich ist, wie folgende Formeln erkennen lassen:

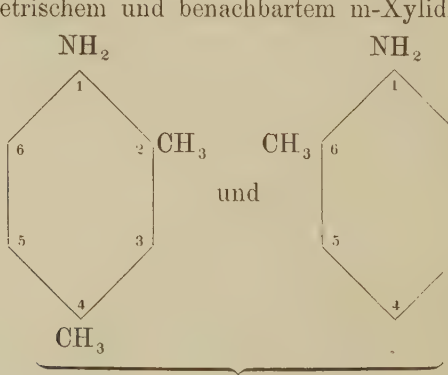


Mesitylen.



Mesidin.

Diese Base wurde auch von E. Nölting und S. Forel[6]) aus asymmetrischem und benachbartem m-Xylidin dargestellt:



[1]) Berichte der D. chem. Ges. V, 715; VIII, 61.

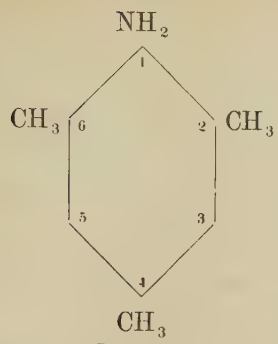
[2]) Berichte der D. chem. Ges. VII, 1133.
Ann. Chem. Pharm. 179, 172.

[3]) Ledoux, Inaug.-Dissert., Göttingen 1875.
Berichte der D. chem. Ges. VIII, 58.

[4]) Eisenberg, Inaug.-Dissert., Berlin 1882.

[5]) Jacobsen, Berichte der D. chem. Ges. X, 858.
Fittig und Storer, Berichte der D. chem. Ges. VIII, 17.
Ledoux, Inaug.-Dissert., Göttingen 1875.

[6]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 2681.



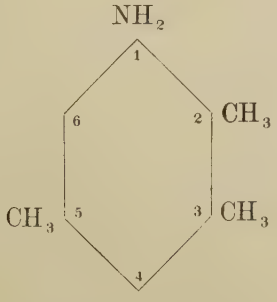
Mesidin.

III. Ein **Cumidin** von der Stellung **1 : 2 : 3 : 5 (NH_2 in 1)** ist von Edler[1]) aus dem unter I. besprochenen ψ-Cumidin erhalten worden. Die nitrirte Acetylverbindung des letzteren wurde nach Abspaltung der Acetylgruppe vermittelst der Diazoverbindung in ein Nitro-ψ-cumol übergeführt, welches durch Reduktion das neue, bei 36° C. schmelzende Cumidin ergab. Um die Constitution desselben festzustellen, reducirte Edler zunächst das Nitroacet-ψ-cumid mittelst Zinn und Eisessig, wobei er das Salz einer Base erhielt, welcher folgende Formel entsprach:

$$C_6 H (CH_3)_3 \left\langle \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} \right\rangle C . CH_3 \quad .$$

Aus der Bildung einer solchen Anhydrobase konnte man schliessen, dass sich in dem Nitro-ψ-cumidin die Nitro- zu der Amidogruppe in der Orthostellung befindet. Das durch Reduktion dieser Nitrobase erhaltene ψ-Cumylendiamin zeigte in der That die Eigenschaften eines Orthodiamins.

Daraus ist ersichtlich, dass diesem neuen Cumidin unter Berücksichtigung der bewiesenen Constitution der ψ-Base folgende Formel zukommt:



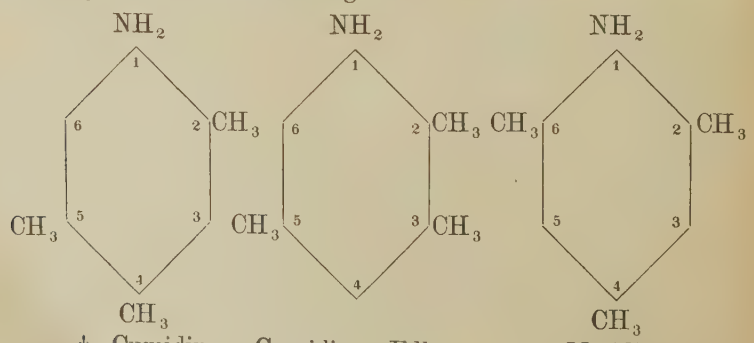
[1]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 629.

Vor Kurzem wurden noch drei neue Trimethylamidobenzole dargestellt, über deren Constitution bis jetzt aber Näheres noch nicht vorliegt:

Hierzu gehört wahrscheinlich die von W. Engel[1]) aus Rohcumidin isolirte Base. Das Ausgangsmaterial, eine dunkle, ölige Flüssigkeit, war das Einwirkungsprodukt von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol, welche 24 Stunden bei 20 Atmosphären Druck auf 250° C. erhitzt wurden. Nach mehrfacher Reinigung dieser Rohbase durch Destillation mit Wasserdampf erhielt Engel ein fast farbloses, bei 225 – 227° C. siedendes Oel, aus welchem er durch längeres Erhitzen mit Eisessig die Acetylverbindung darstellte. Nach öfterem Umkrystallisiren derselben wurde eine kleine Quantität Acetmesidid erhalten, während die Mutterlauge die in heissem Wasser leicht lösliche Acetylverbindung der neuen Base enthielt. Dieselbe aus dem Acetylderivat durch Destillation mit festem Kalihydrat abgeschieden, siedete bei 223 – 224° C. Allerdings war die Ausbeute so gering, dass Engel keine Versuche zur Aufklärung der Constitution anstellen konnte.

Nölting und Forel[2]) stellten durch Umlagerung von benachbartem o-Xylidin nach der Hofmann'schen Reaktion ein flüssiges Amidotrimethylbenzol vom Siedepunkt ca. 240° C., und in gleicher Weise aus symmetrischem m-Xylidin eine krystallisirte, bei 67 – 68° C. schmelzende und bei 245° C. (uncorr.) siedende Base dar, welche genannte Forscher als „Isocumidin" bezeichneten.

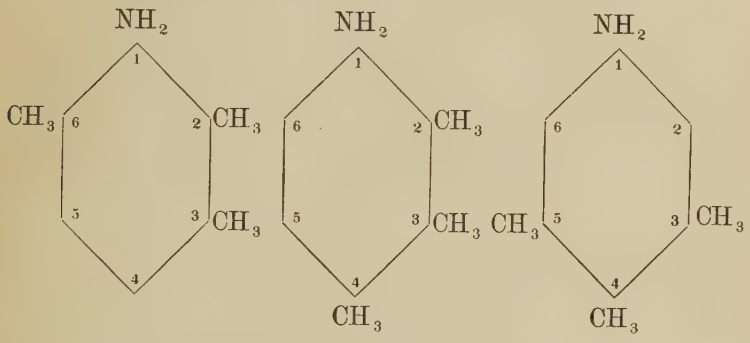
Die bis jetzt ihrer Constitution nach genau erforschten Trimethylaniline sind also folgende:



ψ-Cumidin. Cumidin v. Edler. Mesidin.

[1]) W. Engel, Inaug.-Dissert., Berlin 1885.
[2]) Berichte der D. chem. Ges. XVIII, 2680 und 2681.

Es bleiben somit von den sechs dargestellten Trimethylamidobenzolen noch drei übrig, die noch nicht auf ihre Constitution untersucht sind, und deren eingehenderes Studium erst noch zeigen muss, welche von den drei noch möglichen Formeln



den einzelnen Amidoverbindungen zuzuschreiben ist.